

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-247657**

(43)Date of publication of application : **11.09.2001**

(51)Int. Cl.

**C08G 59/62**

**C08G 59/22**

**C08K 5/00**

**C08L 63/00**

**H01B 3/40**

**H01B 17/60**

**H05K 1/03**

(21)Application number : **2000-061921**

(71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(22)Date of filing : **07.03.2000**

(72)Inventor : **MORIYAMA HIROSHI  
YOSHIZAWA MASAKAZU**

### (54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRICAL LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the wet heat resistance and adhesive properties of an epoxy resin composition used for electrical laminates.

SOLUTION: A linear bisphenol-A epoxy resin having an Mw of 5,000-50,000, a cresol-novolac epoxy resin, and a compound having phenol and triazine backbones are compounded as essential ingredients.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

DERWENT-ACC-NO: 2002-125668

DERWENT-WEEK: 200227

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy resin composition, used for electrical laminates and coatings, comprises bisphenol type epoxy resin, epoxy resin with average functional group of 2.5 or more and a compound having phenol and triazine skeletons

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON INK & CHEM INC[DNIN]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0061921 (March 7, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
<u>JP 2001247657 A</u>	September 11, 2001	N/A	008
059/62			C08G

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001247657A	N/A	2000JP-0061921	March 7, 2000

INT-CL (IPC): C08G059/22, C08G059/62, C08K005/00, C08L063/00, H01B003/40, H01B017/60, H05K001/03

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001247657A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Epoxy resin composition comprises (A) bisphenol type epoxy resin, (B) epoxy resin having average functional group of 2.5 or more and (C) a compound having phenol skeleton and triazine skeleton.

USE - The resin composition is suitable for electrical laminates and coatings.

ADVANTAGE - The resin composition has good adhesion, thermal resistance and moisture resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EPOXY RESIN COMPOSITION ELECTRIC LAMINATE COATING COMPRISE  
BISPHENOL TYPE EPOXY RESIN EPOXY RESIN AVERAGE FUNCTION GROUP MORE  
COMPOUND PHENOL TRIAZINE SKELETON

DERWENT-CLASS: A21 A85 G02 L03 V04 X12

CPI-CODES: A05-A02; A05-B01; A05-C01B; A08-D03; A12-E01; G02-A05B; L03-A03A;  
L03-H04E8;

EPI-CODES: V04-R03E; V04-R07L; X12-E02B; X12-E03C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1570\*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83  
F47 7A ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32

PAT-NO: JP02001247657A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001247657 A  
TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRICAL LAMINATE  
PUBN-DATE: September 11, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORIYAMA, HIROSHI	N/A
YOSHIZAWA, MASAKAZU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAINIPPON INK & CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP20000061921

APPL-DATE: March 7, 2000

INT-CL (IPC): C08G059/62, C08G059/22 , C08K005/00 , C08L063/00 , H01B003/40  
, H01B017/60 , H05K001/03

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the wet heat resistance and adhesive properties of an epoxy resin composition used for electrical laminates.

SOLUTION: A linear bisphenol-A epoxy resin having an Mw of 5,000-50,000, a cresol-novolak epoxy resin, and a compound having phenol and triazine backbones are compounded as essential ingredients.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About an epoxy resin constituent and a laminate, this invention is useful as a coating, the constituent for semi-conductor closure, or a varnish for laminates, and, specifically, relates to the fire-resistant epoxy resin constituent which can offer the laminate which was especially excellent in adhesion, thermal resistance, and moisture resistance as a varnish for laminates (printed wired board), and the laminate which had these engine performance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The epoxy resin is broadly used centering on the outstanding adhesion, an electrical property (insulation), therefore electric electronic ingredient components.

[0003] Although the glass epoxy laminate is used for these electrical-and-electric-equipment electronic ingredient components, high multilayering of a laminate and thin shape-ization are advancing with a miniaturization and high-performance-izing of the electrical and electric equipment. Moreover, there are many high-temperature-processing processes in the semiconductor package which carries IC chip directly, and a high glass transition temperature (henceforth, T<sub>g</sub>) for being equal to the processing in such an elevated temperature in a laminate for this reason, moisture-proof thermal resistance, and the right adhesion between the layers of copper foil or glass fabrics are required.

[0004] Then, it considers as the approach of making T<sub>g</sub> high, and, generally the polyfunctional epoxy resin and the technique using a dicyandiamide, phenol novolak resin, etc. as a curing agent are known.

[0005] However, in the combination of a polyfunctional epoxy resin and a dicyandiamide, hygroscopicity was not good and moisture-proof thermal resistance was not good in the combination of polyfunctional epoxy and a polyfunctional phenol.

[0006] Moreover, although various techniques using the bismaleimide resin as a technique of the resin for laminates with high T<sub>g</sub> were also examined, such a technique did not have enough moisture-proof thermal resistance too, although the improvement in thermal

resistance was found, and it was what also causes lowering of the adhesion in an electric laminate application further.

[0007] Then, in the electric laminate application, the technique which aimed at improvement in moisture absorption thermal resistance of a laminate etc. is indicated by JP,11-228670,A as a technique of improving moisture-proof thermal resistance, by blending a polyfunctional epoxy resin with the straight chain-like amount bisphenol mold epoxy resin of giant molecules, [0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however -- for using invention given in JP,11-228670,A for the substrate for a package etc. -- Tg -- TMA -- it was the thing which is as low as 170-degree-C order at low, and must increase the loadings of a polyfunctional epoxy resin in order to make Tg high and by which lowering of adhesion is not avoided as a result.

[0009] That is, the technical problem which this invention tends to solve is to offer the epoxy resin constituent which is excellent in the thermal resistance of mold goods, and waterproof physical properties in an epoxy resin constituent, and can give the engine performance of the moisture-proof thermal resistance in an electric laminate application, and adhesion, and the electric laminate which combined moisture-proof thermal resistance and adhesion.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The bisphenol mold epoxy resin which has specific molecular weight in an epoxy resin as a result of inquiring wholeheartedly that this invention person etc. should solve the above-mentioned technical problem (A), By considering as the epoxy resin constituent which uses as an indispensable component a 2.5 or more average functional-group numbers epoxy resin (B) and the compound (C) which has a phenol frame and a triazine frame The thermal resistance of mold goods and a water resisting property improve by leaps and bounds, and came to complete a header and this invention for moisture-proof thermal resistance and adhesion becoming good in an electric laminate application further.

[0011]

[Embodiment of the Invention] That is, this invention relates to the epoxy resin constituent and the electric laminate which are characterized by being an indispensable component about the bisphenol mold epoxy resin (A) whose weight average molecular weight of polystyrene conversion is 5000-50000, a 2.5 or more average functional-group numbers epoxy resin (B), and the compound (D) which has a phenol frame and a triazine frame.

[0012] Although especially the bisphenol mold epoxy resin (A) whose weight average molecular weight of the polystyrene conversion used by this invention is 5000-50000 is not restricted, the improvement effectiveness of lowering of Tg or adhesion is not discovered as the weight average molecular weight of polystyrene conversion is less than 5000 in measurement with gel permeation chromatography (henceforth, GPC). On the other hand, if weight average molecular weight exceeds 50000, the impregnating ability to glass fabrics will get worse, and the resin streak at the time of laminate shaping worsens, and causes lowering of adhesion or moisture-proof thermal resistance after all.

[0013] As for the weight average molecular weight of the point of these

engine-performance balance to a bisphenol mold epoxy resin (A), it is desirable that it is the range of 20000-45000.

[0014] Here, especially the manufacture approach of a bisphenol mold epoxy resin (A) is acquired by carrying out the polymerization of the bisphenol mold epoxy resin (a1) and 2 organic-functions phenols (a2) of two organic functions, for example to the shape of a straight chain, although not limited. As (a1), 2 organic-functions epoxy resin chosen from the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, the bisphenol A D mold epoxy resins, and these halogenides is mentioned, and 2 organic-functions phenol chosen from bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenols S, and these halogenides is mentioned as bisphenols (a2). Also in these, what is obtained by the polymerization of the bisphenol A mold epoxy resin and bisphenol A is desirable from the point adhesion and whose moisture-proof thermal resistance improve more.

[0015] next, as a 2.5 or more average functional-group numbers epoxy resin (B) Although not restricted especially, specifically A phenol novolak mold epoxy resin, a bromination phenol novolak mold epoxy resin, Polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, the bisphenol A novolak mold epoxy resin, Novolak mold epoxy resins, such as bisphenol A D novolak resin, Ring type aliphatic series epoxy resins which have a tricyclo decene oxide radical, such as an epoxidation object of an epoxy resin and dicyclopentadiene mold phenol resin, Glycidyl ester mold epoxy resins, such as dimer acid glycidyl ester and triglycidyl ester, Tetraglycidyl ether amino diphenylmethane, triglycidyl para aminophenol, Triglycidyl-para aminophenol, tetraglycidyl metaxylylene diamine, Glycidyl amine mold epoxy resins, such as a tetraglycidyl ether bis-aminomethyl cyclohexane, Heterocycle type epoxy resins, such as triallyl isocyanurate and triglycidyl isocyanurate, FUROROGU ricinoleic triglycidyl ether, trihydroxy biphenyl triglycidyl ether, Trihydroxy phenylmethane triglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, 2-[4-(2, 3-epoxy propoxy) phenyl]-2-[4-[1 and 1-screw [4-(2, 3-epoxy propoxy) phenyl] ethyl] phenyl] propane, Three organic-functions mold epoxy resins, such as 1 and 3-screw [4-[1-[4-(2, 3-epoxy propoxy) phenyl]-1-[4-[1-[4-(2, 3-epoxy propoxy) phenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethyl] phenoxy]-2-propanol, Four organic-functions mold epoxy resins, such as tetra-hydroxyphenyl ethane tetraglycidyl ether, a tetraglycidyl ether benzophenone, bis-resorcinol tetraglycidyl ether, and a tetra-glycidoxy biphenyl, etc. are mentioned. Moreover, as for especially the number of average functional groups in an epoxy resin (B), it is desirable that it is 2.5-10 from the point of balance with a mechanical characteristic and thermal resistance.

[0016] In these, since the balance of a mechanical characteristic and thermal resistance is good, a novolak mold epoxy resin or a ring type aliphatic series epoxy resin is desirable, and the epoxidation object of dicyclopentadiene mold phenol resin becomes remarkable [ the improvement effectiveness of moisture resistance and an electrical property ] also in the latter. Moreover, when fire retardancy is needed, it is useful a bromination phenol novolak mold epoxy resin and to use together a tetrabromo bisphenol mold epoxy resin suitably.

[0017] A these 2.5 or more average functional-group numbers epoxy resin (B) is not

limited only to one kind in the activity, and two or more kinds of concomitant use is also possible for it. Moreover, business of the 1 functionality epoxy compounds, such as the following compounds, i.e., n-butyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, styrene oxide, phenyl glycidyl ether, cresyl glycidyl ether, P.Sec-buthylphenyl glycidyl ether, glycidyl methacrylate, and vinyl cyclohexene monoepoxide, may be carried out in part with each above-mentioned epoxy resin.

[0018] Next, the compound (C) which has a phenol frame and a triazine frame can make the effectiveness of fire-resistant grant of a non-halogen system discover further in an electric laminate application while giving thermal resistance, a water resisting property, and adhesion.

[0019] Although especially the compound (C) that has such a phenol frame and a triazine frame is not restricted, it is desirable to use as mixture (for this to be hereafter written as "mixture (c)") of the various compounds which are made to carry out the condensation reaction of a triazine compound, phenols, and the aldehydes, and are obtained.

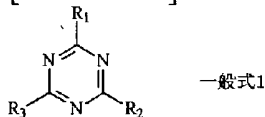
[0020] Here, at least the phenol structured division resulting from phenols is expressed, and at least the triazine structured division resulting from a triazine compound is expressed as a phenol frame with a triazine frame.

[0021] Especially as phenols used here, it is not what is limited. For example, a phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, A xlenol, ethylphenol, butylphenol, nonyl phenol, Alkylphenols, such as octyl phenol, bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, bisphenol A D, tetramethyl bisphenol A, Polyhydric phenols, such as resorcinol and a catechol, mono-hydroxy naphthalene, the naphthols of a dihydroxy naphthalene this, other phenylphenols, an aminophenol, etc. are mentioned. These phenols have a point to independent or the desirable phenol which excels [ hardened material / final ] in fire retardancy according to two or more kind concomitant use although it is usable, and is excellent in reactivity with an amino-group content triazine compound.

[0022] Next, especially as a compound containing a triazine ring, although not limited, the following general formula 1 or isocyanuric acid is desirable.

[0023]

[Formula 1]



[0024] (R1, R2, and R3 express the amino group, an alkyl group, a phenyl group, hydroxyl, a hydroxyl alkyl group, a ether group, an ester group, an acid radical, a partial saturation radical, or a cyano group among a general formula 1.)

[0025] The amino-group content triazine compound represented by guanamine derivatives, such as a melamine said inside, any 2 of R1, R2, and R3, or whose three are an amino group, acetoguanamine, and benzoguanamine, from the point of excelling in reactivity, also especially in the compound shown by said general formula 1 is desirable.

[0026] It is also possible for these compounds not to be limited only to one kind in an activity, either, and to use two or more sorts together.

[0027] Next, although especially aldehydes are not limited, the point of the ease of handling to its formaldehyde is desirable. As formaldehyde, although it does not limit, formalin, a paraformaldehyde, etc. are mentioned as a typical supply source.

[0028] Mixture obtained using the amino-group content triazine compound represented by guanamine derivatives, such as the above mentioned melamine, acetoguanamine, and benzoguanamine, especially as a triazine compound also in the mixture (c) which is made to carry out the condensation reaction of these triazine compound, phenols, and the aldehydes, and is obtained (desirable [ become / the fire-resistant improvement effect "written as mixture (c)" / remarkable hereafter and ])

[0029] as mixture (c') -- concrete -- c1: -- the mixture of the condensation reaction object of an amino-group content triazine compound, phenols, and aldehydes, the condensation reaction object of a c2:amino-group content triazine compound and aldehydes, the condensation reaction object of c3:phenols and aldehydes, c4:phenols, and a c5:amino-group content triazine compound -- it is -- and [0030] It is -X-NH-CH<sub>2</sub>-NH- in this mixture. (c6)

-X-NH-CH<sub>2</sub>-Y- (c7)

(X shows a triazine frame among a formula and Y shows a phenol frame.) It is desirable from the point that the improvement effect of what contains at least the structured division at a rate that (c6)/(c7) becomes 0.6 or less of fire-resistant effectiveness improves by leaps and bounds, and it is excellent in compatibility with an epoxy resin (A), and thermal resistance.

[0031] Among mixture (c'), although unreacted component slack phenols (c4) and an amino-group content triazine compound (c5) may remain a little, it is desirable that it is 3 or less % of the weight of the range.

[0032] Said mixture which is made to carry out the condensation reaction of a triazine compound, phenols, and the aldehydes, and is obtained in this invention, Or the mixture (c') using the amino-group content triazine compound as a triazine compound As a nitrogen atom content in mixture (c) or mixture (c'), especially, 8 % of the weight or more is desirable, and 80 degrees C or more have the softening temperature preferably desirable 5% of the weight or more measured in the ball and the glycerol by the Ling's method 50 degrees C or more. Moreover, 0.3 or more Pa-s has 150 degrees C [ which was measured with the cone plate mold viscometer ] preferably desirable melt viscosity 0.1 or more Pa-s.

[0033] In this invention, it is desirable to use a hardening accelerator (D) together if needed further in addition to above-mentioned (A) - (C).

[0034] Although each thing of well-known common use can use it also about a hardening accelerator (D), for example, tertiary amine, such as benzyl dimethylamine, an imidazole, an organic-acid metal salt, Lewis acid, amine complex salt, etc. are mentioned, and not only independent but two or more sorts of concomitant use is possible for these.

[0035] Moreover, in addition to each above-mentioned component, an organic solvent (E) may be further used for the constituent of this invention, and especially this organic solvent (E) serves as an indispensable component as a constituent for electric laminates. Although especially the organic solvent (E) that can be used is not limited, for example, an acetone,



a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, methoxy propanol, methyl cellosolve, ethyl carbitol, ethyl acetate, a xylene, toluene, a cyclohexanol, N.N-dimethylformamide, etc. are mentioned, and these solvents can also be suitably used as a partially aromatic solvent two sorts or beyond it here.

[0036] Although especially the amount of the organic solvent used is not restricted, it is desirable that it is the range which becomes 20 - 80 % of the weight from the point of the impregnating ability to glass fabrics by solid content conversion especially as an object for electric laminates.

[0037] Various additives, a flame retarder, a bulking agent, etc. can be further blended with the epoxy resin constituent of this invention suitably if needed.

[0038] Although the epoxy resin constituent of above-mentioned this invention is very useful as an object for electric laminates By adjustment of various combination components, in addition, for example, various applications, such as adhesives, casting, and a coating, moreover, from the ability of the fire-resistant hardened material of a non-halogen system to be obtained, without reducing thermal resistance It is applicable to the application, especially glass epoxy laminate of closure, a laminating, a coating, etc., or IC sealing agents, and since it excels in metal adhesion further, it can be used also as an epoxy resin constituent for a coat also suitable for a resist or a coating application.

[0039] Moreover, it is useful especially as the so-called constituents for build up laminates, such as the point of excelling in adhesion with copper foil as an object for electric laminates to copper foil with resin.

[0040] Although it is not restricted and can manufacture by the approach of well-known common use especially as an approach of manufacturing a laminate from the epoxy resin constituent of above-mentioned this invention, it sinks into substrates, such as glass fabrics, at a rate used as the 30 - 70 % of the weight of the amounts of resin, the epoxy resin constituent of this invention is made into prepreg at them, and the method of carrying out hot press of the 1-10 sheets of this prepreg, and subsequently, obtaining them is mentioned, for example.

[0041]

[Example] Next, the example of reference, an example, and the example of a comparison explain this invention concretely. In addition, unless the "section" and "%" have a notice especially in an example, they are weight criteria altogether. In addition, each trial followed the following approaches.

[Peel reinforcement] It was based on JIS-K6481.

[Interlaminar-peeling reinforcement] It was based on JIS-K6481.

[Tg(glass transition temperature)] TMA -- law -- measurement. Temperature-up speed 10 degree-C/min[water absorption ;P It is measurement], using weight change (wt%) before and after processing with 121 degrees C / 100% of humidity in CT (pressure cooker trial) as water absorption.

[-- pewter-proof [ moisture absorption ] nature ;P] which was made to carry out the dipping of the laminate after CT processing to a 260-degree C pewter bath for 30 seconds, and observed the change of state

Criterion: O:appearance change nothing, those with \*\*:measling, x:blistering generating

[0042] The compound (C) which has a synthetic example 1 phenol frame and a triazine frame was compounded by the following approaches. The formalin 45 section and the triethylamine 0.4 section were added to the phenol 94 section, the melamine 15 section, and the benzoguanamine 5 section 41.5%, PH in a system was adjusted to 8.2, and temperature up was gradually carried out to 100 degrees C, being cautious of generation of heat. After making it react at 100 degrees C for 5 hours, temperature up was carried out over 2 hours to 120 degrees C, removing water under ordinary pressure. Next, after making it react under reflux for 3 hours, temperature up was carried out over 2 hours to 140 degrees C, removing water under ordinary pressure. After making it react under reflux for 3 hours, temperature up was carried out over 2 hours to 160 degrees C, removing water under ordinary pressure. Furthermore, after making it react under reflux for 3 hours, temperature up was carried out over 2 hours to 180 degrees C, removing water under ordinary pressure. Next, the phenol unreacted under reduced pressure was removed and the compound which has this phenol frame and a triazine frame was obtained.

[0043] This following compound is called amino triazine novolak resin. The obtained amino triazine novolak resin is 14% of nitrogen contents, and hydroxyl equivalent 135 g/eq, and the ratio like the following structured division given in a description is

-X-NH-CH<sub>2</sub>-NH-. (c6)

-X-NH-CH<sub>2</sub>-Y- (c7)

(X shows a triazine frame among a formula and Y shows a phenol frame) It was  $\frac{1}{c7} = 0.07$  (c6).

[0044] The straight chain-like bisphenol A mold epoxy resin 13 section and weight per epoxy equivalent whose weight per epoxy equivalent the weight average molecular weight of example 1 polystyrene conversion is 30000, and is 3500g/eq dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400 g/eq, and the amino triazine novolak resin 43 section of synthetic example 1 publication in the bisphenol A novolak mold epoxy resin 42 section of 206 g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Hardening-accelerator 2-ethyl-4-methylimidazole was added to this varnish, and the mixed solution with which a nonvolatile matter (NV) becomes 55% was prepared. Moreover, the hardening acceleration dose was made into the rate that the gel time of prepreg becomes 120 seconds at 170 degrees C.

[0045] Glass fabrics WEA which are base materials using after [ appropriate ] and each mixed solution 7628 Impregnation was carried out to] by H258-N[Nittobo Co., Ltd., 160 degrees C was dried for 3 minutes, and the prepreg of 40% of pitches was produced.

[0046] Subsequently, the obtained prepreg was stiffened on eight-sheet superposition, pressure 3.9 MN/m<sup>2</sup>, the heating temperature of 170 degrees C, and the conditions for heating time 120 minutes, and the laminate was produced. Subsequently, various kinds of above-mentioned assessment trials were performed. A result is shown in a table 1.

[0047] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, T<sub>g</sub> (glass transition temperature), PCT water-absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 1.

[0048] The straight chain-like bisphenol A mold epoxy resin 13 section and weight per epoxy equivalent whose weight per epoxy equivalent the weight average molecular weight of example 2 polystyrene conversion is 30000, and is 3500g/eq dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400 g/eq, and the amino triazine novolak resin 36 section of synthetic example 1 publication in the dicyclopentadiene mold epoxy resin 42 section of 277 g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like the example 1. Subsequently, various kinds of above-mentioned assessment trials were performed. A result is shown in a table 1.

[0049] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 1.

[0050] The straight chain-like bisphenol A mold epoxy resin 10 section and weight per epoxy equivalent whose weight per epoxy equivalent the weight average molecular weight of example 3 polystyrene conversion is 21000, and is 2500g/eq dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400 g/eq, and the amino triazine novolak resin 44 section of synthetic example 1 publication in the cresol novolak mold epoxy resin 45 section of 216 g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like the example 1. Subsequently, various kinds of above-mentioned assessment trials were performed. A result is shown in a table 1.

[0051] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 1.

[0052] The straight chain-like bisphenol A mold epoxy resin 8 section and weight per epoxy equivalent whose weight per epoxy equivalent the weight average molecular weight of example 4 polystyrene conversion is 42000, and is 9000g/eq dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400 g/eq, and the amino triazine novolak resin 46 section of synthetic example 1 publication in the bisphenol A novolak mold epoxy resin 47 section of 206 g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like the example 1.

[0053] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 1.

[0054] The cresol novolak mold epoxy resin 35 section of 216 g/eq and weight per epoxy equivalent dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400 g/eq, and the amino triazine novolak resin 47 section of synthetic example 1 publication in the glycidyl amine mold epoxy resin 10 section of 143 g/eq, weight per epoxy equivalent

dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the straight chain-like bisphenol A mold epoxy resin 10 section and weight per epoxy equivalent whose weight per epoxy equivalent the weight average molecular weight of example 5 polystyrene conversion is 30000, and is 3500g/eq adjusted the varnish. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like the example 1.

[0055] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 1.

[0056] Example of comparison 1 weight per epoxy equivalent dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400 g/eq, and 105g of hydroxyl equivalents and the phenol novolak resin 40 section of eq in the bisphenol A novolak mold epoxy resin 55 section of 206g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like examples 1-5.

[0057] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 2.

[0058] Example of comparison 2 weight per epoxy equivalent dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400, and the phenol novolak resin 33 section of a hydroxyl equivalent 105 in the JISHIKUROPENTA gin en mold epoxy resin 55 section of 277 g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like examples 1-5.

[0059] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 2.

[0060] Example of comparison 3 weight per epoxy equivalent dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400 g/eq, and the bisphenol A novolak resin 35 section of a hydroxyl equivalent 115 in the cresol novolak mold epoxy resin 55 section of 216 g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like examples 1-5.

[0061] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 2.

[0062] Example of comparison 4 weight per epoxy equivalent dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400 g/eq, and the amino triazine novolak resin 43 section of synthetic example 1 publication in the cresol novolak mold epoxy resin 55 section of 216 g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent

of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like examples 1-5.

[0063] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 2.

[0064] With the straight chain-like bisphenol A mold epoxy resin 10 section whose weight per epoxy equivalent the weight average molecular weight of example of comparison 5 polystyrene conversion is 30000, and is 3500g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved the tetra-bromine bisphenol A mold epoxy resin 45 section of 400, and 105g of hydroxyl equivalents and the phenol novolak resin 33 section of eq in the cresol novolak mold epoxy resin 45 section of 216 g/eq, weight per epoxy equivalent dissolved in the partially aromatic solvent of methyl cellosolve and a methyl ethyl ketone, and the varnish was adjusted. Prepreg and a laminate were produced for this varnish like examples 1-5.

[0065] About the obtained laminate, each physical properties of the Peel reinforcement, interlaminar-peeling reinforcement, fire retardancy, Tg (glass transition temperature), PCT water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in a table 2.

[0066]

[A table 1]

表 1

	実施例				
	1	2	3	4	5
ピール強度 (KN/m)	1.7	1.9	1.8	1.7	1.7
層間剥離強度 (KN/m)	1.4	1.8	1.3	1.3	1.3
Tg (°C) [TMA 法]	185	182	183	180	183
吸水率 PCT121 °C/2hr 後	0.30	0.20	0.26	0.31	0.32
吸湿耐ハンダ性 常態	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121 °C/2hr 後	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121 °C/4hr 後	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121 °C/6hr 後	◎	◎	◎	◎	◎

[0067]

[A table 2]

表 2

	比較例				
	1	2	3	4	5
ピール強度 (KN/m)	1.0	1.2	1.1	1.0	1.3
層間剥離強度 (KN/m)	0.7	1.0	0.7	0.6	1.0
Tg (°C) [TMA 法]	185	182	183	187	184
吸水率 PCT121 °C/2hr 後	0.30	0.25	0.32	0.28	0.30
吸湿耐ハンダ性 常態	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121 °C/2hr 後	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121 °C/4hr 後	△	△	△	△	△
PCT121 °C/6hr 後	△	△	△	×	△

[0068]

[Effect of the Invention] According to this invention, the epoxy resin constituent which is excellent in the thermal resistance of mold goods and waterproof physical properties in an epoxy resin constituent, and can give the engine performance of the moisture-proof thermal resistance in an electric laminate application and adhesion, and the electric laminate which combined moisture-proof thermal resistance and adhesion can be offered.

[0069] Therefore, the constituent of this invention can be used for various fields, such as an electric electron, adhesives, casting, and a coating, and is especially useful in an electric laminating application.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The bisphenol mold epoxy resin (A) whose weight average molecular weight of polystyrene conversion is 5000-50000, a 2.5 or more average functional-group numbers epoxy resin (B), and the epoxy resin constituent characterized by using as an indispensable component the compound (C) which has a phenol frame and a triazine frame.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose 2.5 or more average functional-group numbers epoxy resin (B) is a novolak mold epoxy resin.

[Claim 3] The constituent according to claim 2 whose novolak mold epoxy resin is a thing with 2.5-10 average functional groups.

[Claim 4] The constituent according to claim 1, 2, or 3 the range of whose blending ratio of coal of the bisphenol mold epoxy resin (A) whose weight average molecular weight of polystyrene conversion is 5000-50000, and a 2.5 or more average functional-group numbers epoxy resin (B) is  $(A)/(B) = 1 / 1 - 1/10$  on weight criteria.

[Claim 5] The constituent of any one publication of claim 1-5 whose compound (C) which has a phenol frame and a triazine frame is what has the structure which carried out the condensation reaction of a triazine compound, phenols, and the aldehydes.

[Claim 6] The compound (C) which has a phenol frame and a triazine frame The condensation reaction object of a c1:amino-group content triazine compound, phenols, and aldehydes, c2 : The condensation reaction object of an amino-group content triazine compound and aldehydes, c3: It is the mixture of the condensation reaction object of phenols and aldehydes, c4:phenols, and a c5:amino-group content triazine compound, and is -X-NH-CH<sub>2</sub>-NH- in this mixture. (c6)

-X-NH-CH<sub>2</sub>-Y- (c7)

(X shows a triazine frame among a formula and Y shows a phenol frame.) The constituent of any one publication of claim 1-5 which is what is used as mixture which contains at least the structured division at a rate that (c6)/(c7) becomes 0.6 or less.

[Claim 7] The constituent of any one publication of claim 1-6 which is a thing containing a hardening accelerator (D) and an organic solvent (E).

[Claim 8] The electric laminate which carries out the laminating after impregnation and of it for the epoxy resin constituent of any one publication of claim 1-7 at the letter base

material of a cross, and is characterized by coming to carry out heating pressing.

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-247657

(P2001-247657A)

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テームコード*(参考)
C08G	59/62	C08G 59/62	4J002
	59/22	59/22	4J036
C08K	5/00	C08K 5/00	5G305
C08L	63/00	C08L 63/00	C 5G333
H01B	3/40	H01B 3/40	C

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-61921(P2000-61921)

(22)出願日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 森山 博

千葉県市原市山木925-28

(72)発明者 吉沢 正和

千葉県市原市根田4-3-11

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び電気積層板

(57)【要約】

【課題】 電気積層板用途における耐湿耐熱性と密着性を改善する。

【解決手段】 Mwが5000～50000である直鎖状ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と、フェノール骨格及びトリアジン骨格含有化合物を必須成分とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレン換算の重量平均分子量が5000～50000であるビスフェノール型エポキシ樹脂(A)、平均官能基数2.5以上のエポキシ樹脂(B)、及び、フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物(C)を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 平均官能基数2.5以上のエポキシ樹脂(B)が、ノボラック型エポキシ樹脂である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ノボラック型エポキシ樹脂が、平均官能基数2.5～10のものである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 ポリスチレン換算の重量平均分子量が5000～50000であるビスフェノール型エポキシ樹脂(A)と、平均官能基数2.5以上のエポキシ樹脂(B)との配合割合が、重量基準で、(A)/(B)=1/1～1/10の範囲である請求項1、2又は3記載の組成物。

【請求項5】 フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物(C)が、トリアジン化合物と、フェノール類と、アルデヒド類とを縮合反応した構造を有するものである請求項1～5の何れか1つに記載の組成物。

【請求項6】 フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物(C)が、c1:アミノ基含有トリアジン化合物とフェノール類とアルデヒド類との縮合反応物、c2:アミノ基含有トリアジン化合物とアルデヒド類との縮合反応物、

c3:フェノール類とアルデヒド類との縮合反応物、

c4:フェノール類、及び、

c5:アミノ基含有トリアジン化合物

の混合物であって、かつ、

該混合物中に

—X—NH—CH<sub>2</sub>—NH— (c6)

—X—NH—CH<sub>2</sub>—Y— (c7)

(式中、Xはトリアジン骨格、Yはフェノール骨格を示す。)なる構造部位を(c6)/(c7)が0.6以下となる割合で含有する混合物として用いられるものである請求項1～5の何れか1つに記載の組成物。

【請求項7】 硬化促進剤(D)及び有機溶剤(E)を含有するものである請求項1～6の何れか1つに記載の組成物。

【請求項8】 請求項1～7の何れか1つに記載のエポキシ樹脂組成物をクロス状基材に含浸後、それを積層し加熱加圧成形してなることを特徴とする電気積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂組成物及び積層板に関し、具体的には、塗料、半導体封止用組成物又は積層板用ワニスとして有用であり、特に積層板(プリント配線板)用ワニスとして密着性、耐熱性お

よび耐湿性に優れた積層板を提供し得る難燃性エポキシ樹脂組成物、及びこれら性能を兼備した積層板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、その優れた密着性、電気特性(絶縁性)ゆえに電気電子材料部品を中心に幅広く使用されている。

【0003】これら電気電子材料部品には、ガラスエポキシ積層板が使用されているが、電気電子機器の小型化や高性能化に伴って積層板の高多層化、薄型化が進行している。またICチップを直接搭載する半導体パッケージにおいては高温処理工程が多く、このため積層板においてはこのような高温での処理に耐えるための高いガラス転移温度(以下Tg)と耐湿耐熱性及び銅箔やガラスクロスの層間での良密着性が必要である。

【0004】そこで、Tgを高くする方法として、一般に多官能エポキシ樹脂と、硬化剤としてジシアンジアミドやフェノールノボラック樹脂等を用いる技術が知られている。

【0005】しかしながら、多官能エポキシ樹脂とジシアンジアミドの組み合わせでは吸湿性が良好ではなく、多官能エポキシと多官能フェノールの組み合わせにおいても耐湿耐熱性が良好ではなかった。

【0006】また、Tgが高い積層板用樹脂の技術としては、ビスマレイミド樹脂を用いた技術も種々検討されているが、このような技術は耐熱性での向上は見られるものの、耐湿耐熱性がやはり十分でなく、更に電気積層板用途における密着性の低下も来すものであった。

【0007】そこで、電気積層板用途において、耐湿耐熱性を改善する技術として、例えば、特開平11-228670号公報には、直鎖状の高分子量ビスフェノール型エポキシ樹脂に、多官能エポキシ樹脂を配合することによって、積層板の吸湿耐熱性の向上等を図った技術が開示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平11-228670号公報記載の発明は、パッケージ用基板等に使用するには、TgがTMA法で170℃前後と低く、Tgを高くするために多官能エポキシ樹脂の配合量を増やさなければならず、結果として密着性の低下が避けられないものであった。

【0009】即ち、本発明が解決しようとする課題は、エポキシ樹脂組成物において成形品の耐熱性、耐水性の物性に優れ、また電気積層板用途における耐湿耐熱性と密着性の性能を付与し得るエポキシ樹脂組成物、及び、耐湿耐熱性と密着性とを兼備した電気積層板を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、エポキシ樹脂に特定の

分子量を持つビスフェノール型エポキシ樹脂(A)、平均官能基数2.5以上のエポキシ樹脂(B)、及び、フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物(C)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物とすることにより、成形品の耐熱性、耐水性が飛躍的に向上し、更に電気積層板用途において耐湿耐熱性と密着性が良好となることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】即ち、本発明は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が5000~50000であるビスフェノール型エポキシ樹脂(A)、平均官能基数2.5以上のエポキシ樹脂(B)、及び、フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物(D)を必須成分であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物及び電気積層板に関する。

【0012】本発明で用いるポリスチレン換算の重量平均分子量が5000~50000であるビスフェノール型エポキシ樹脂(A)は、特に制限されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPC)での測定においてポリスチレン換算の重量平均分子量が5000未満であるとTgの低下や密着性の向上効果が発現されない。一方、重量平均分子量が5000を超えるとガラスクロスへの含浸性が悪化し、積層板成形時の樹脂流れが悪くなり、結局、密着性や耐湿耐熱性の低下を招く。

【0013】これらの性能バランスの点からビスフェノール型エポキシ樹脂(A)の重量平均分子量は、20000~45000の範囲であることが好ましい。

【0014】ここで、ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)の製造方法は、特に限定されないが、例えば2官能のビスフェノール型エポキシ樹脂(a1)と2官能フェノール類(a2)とを直鎖状に重合させることにより得られる。(a1)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂及びこれらのハロゲン化物から選ばれる2官能エポキシ樹脂が挙げられ、ビスフェノール類(a2)としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、及びこれらのハロゲン化物から選ばれる2官能フェノール等が挙げられる。これらの中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールAとの重合によって得られるものが、密着性、耐湿耐熱性がより向上する点から好ましい。

【0015】次に、平均官能基数2.5以上のエポキシ樹脂(B)としては、特に制限されるものではないが、具体的には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、トリシクロデセ

ンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリアリルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1,3-ビス[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ]-2-アプロパノール等の3官能型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシドキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂などが挙げられる。また、エポキシ樹脂(B)中の平均官能基数は、特に機械特性と耐熱性とのバランスの点から2.5~10であることが好ましい。

【0016】これらのなかでも、機械特性と耐熱性とのバランスが良好なことからノボラック型エポキシ樹脂又は環式脂肪族エポキシ樹脂が好ましく、また、後者の中でもジシクロペンタジエン型フェノール樹脂のエポキシ化物は耐湿性、電気特性の向上効果が顕著となる。また、難燃性が必要とされる場合は、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂や適宜テトラプロモビスフェノール型エポキシ樹脂を併用することが有用である。

【0017】これらの平均官能基数2.5以上のエポキシ樹脂(B)は、その使用にあたって1種類のみに限定されるものではなく、2種類以上の併用も可能である。また、上記の各エポキシ樹脂と共に、一部以下の化合物、即ち、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、P、Sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシサイド等の1官能性エポキシ化合物を用いてよい。

【0018】次に、フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物(C)は、電気積層板用途において、耐熱性、耐水性、密着性を付与すると共に、更に非ハロゲ

ン系の難燃性付与の効果を発現させることができる。

【0019】この様なフェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物(C)は、特に制限されるものではないが、トリアジン化合物と、フェノール類と、アルデヒド類とを縮合反応させて得られる、種々の化合物の混合物(以下、これを「混合物(c)」と略記する)として用いることが好ましい。

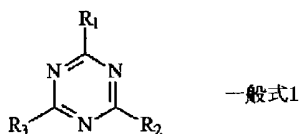
【0020】ここで、フェノール骨格とはフェノール類に起因するフェノール構造部位を現し、また、トリアジン骨格とはトリアジン化合物に起因するトリアジン構造部位を現す。

【0021】ここで用いられるフェノール類としては、特に限定されるものではなく、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールA、レゾルシン、カテコール等の多価フェノール類、モノヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシナフタレン当のナフトール類、その他フェニルフェノール、アミノフェノール等が挙げられる。これらのフェノール類は、単独又は2種類以上併用で使用可能であるが、最終的な硬化物が難燃性に優れ、且つアミノ基含有トリアジン化合物との反応性に優れる点からフェノールが好ましい。

【0022】次に、トリアジン環を含む化合物としては、特に限定されるものではないが、下記一般式1又はイソシアヌル酸が好ましい。

【0023】

【化1】



【0024】(一般式1中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、アミノ基、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基のいずれかを表す。)

【0025】前記一般式1で示される化合物のなかでも特に、反応性に優れる点から前記中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>のうちのいずれか2つ又は3つがアミノ基であるメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン誘導体に代表されるアミノ基含有トリアジン化合物が好ましい。

【0026】これらの化合物も使用にあたって1種類のみに限定されるものではなく2種以上を併用することも可能である。

【0027】次に、アルデヒド類は、特に限定されるも

のではないが、取扱いの容易さの点からホルムアルデヒドが好ましい。ホルムアルデヒドとしては、限定するものではないが、代表的な供給源としてホルマリン、パラホルムアルデヒド等が挙げられる。

【0028】これらトリアジン化合物と、フェノール類と、アルデヒド類とを縮合反応させて得られる混合物(c)のなかでも、特にトリアジン化合物として、前記したメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン誘導体に代表されるアミノ基含有トリアジン化合物を用いて得られる混合物(以下、「混合物(c')」と略記する)が、難燃性の改善効果が顕著なものとなり好ましい。

【0029】混合物(c')としては、具体的には、  
c1:アミノ基含有トリアジン化合物とフェノール類とアルデヒド類との縮合反応物、

c2:アミノ基含有トリアジン化合物とアルデヒド類との縮合反応物、

c3:フェノール類とアルデヒド類との縮合反応物、

c4:フェノール類、

c5:アミノ基含有トリアジン化合物

の混合物であって、かつ、

【0030】該混合物中に

—X—NH—CH<sub>2</sub>—NH— (c6)

—X—NH—CH<sub>2</sub>—Y— (c7)

(式中、Xはトリアジン骨格、Yはフェノール骨格を示す。)なる構造部位を(c6)/(c7)が0.6以下となる割合で含有するものが難燃効果の改善効果が飛躍的に向上し、かつ、エポキシ樹脂(A)との相溶性、耐熱性に優れる点から好ましい。

【0031】混合物(c')中、未反応成分たるフェノール類(c4)、アミノ基含有トリアジン化合物(c5)は、若干残ってもよいが、3重量%以下の範囲であることが好ましい。

【0032】本発明において、トリアジン化合物と、フェノール類と、アルデヒド類とを縮合反応させて得られる前記混合物、または、トリアジン化合物としてアミノ基含有トリアジン化合物を用いた混合物(c')は、混合物(c)又は混合物(c')中の窒素原子含有量として5重量%以上、なかでも8重量%以上が好ましく、また、ボールアンドリング法によるグリセリン中で測定した軟化点が50℃以上、好ましくは80℃以上が好ましい。また、コーンプレート型粘度計で測定した150℃での熔融粘度が0.1Pa・s以上、好ましくは0.3Pa・s以上が好ましい。

【0033】本発明においては、上記(A)～(C)に加え、更に必要に応じて硬化促進剤(D)を併用することが好ましい。

【0034】硬化促進剤(D)についても公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属

塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。

【0035】また、本発明の組成物は、上記した各成分に加え、更に有機溶剤(E)を使用してもよく、特に電気積層板用組成物としては、この有機溶剤(E)は必須の成分となる。ここで、使用し得る有機溶媒(E)は、特に限定されるものではないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、メトキシプロパノール、メチルセロソルブ、エチルカルビトール、酢酸エチル、キシレン、トルエン、シクロヘキサノール、N、N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられ、これらの溶剤は、適宜に2種または、それ以上の混合溶剤として使用することも可能である。

【0036】有機溶媒の使用量は特に制限されるものではないが、特に電気積層板用としては、ガラスクロスへの含浸性の点から、固形分換算で20~80重量%となる範囲であることが好ましい。

【0037】本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて種々の添加剤、難燃剤、充填剤等を適宜配合することが出来る。

【0038】上記した本発明のエポキシ樹脂組成物は、電気積層板用として極めて有用であるが、その他各種配合成分の調整により例えば接着剤、注型、塗料等の各種用途や、また、耐熱性を低下させることなく、非ハロゲン系の難燃性硬化物を得られることから、封止、積層、塗料などの用途特にガラスエポキシ積層板やIC封止材用にも適用可能であり、さらに金属密着性に優れるのでレジストや塗料用途にも適する被覆用エポキシ樹脂組成物としても使用できる。

【0039】また、電気積層板用としては銅箔との密着性に優れる点から樹脂付き銅箔等のいわゆるビルドアップ積層板用組成物として特に有用である。

【0040】上記した本発明のエポキシ樹脂組成物から積層板を製造する方法としては、特に制限されなく、公知慣用の方法によって製造することができるが、例えばガラスクロス等の基板に本発明のエポキシ樹脂組成物を樹脂量30~70重量%となる割合で含浸してプリプレグとし、次いでこのプリプレグの1~10枚を加熱プレスして得る方法が挙げられる。

【0041】

【実施例】次に本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明する。尚、例中において「部」および「%」は特に断りのない限りすべて重量基準である。

尚、各試験は以下の方法に従った。

【ピール強度】 JIS-K6481に準拠した。

【層間剥離強度】 JIS-K6481に準拠した。

【Tg(ガラス転移温度)] TMA法にて測定。昇温スピード10℃/min [吸水率; PCT(プレッシャークッカー試験)にて121℃/湿度100%で処理した

前後の重量変化(wt%)を吸水率として測定]

[吸湿耐ハンダ性; PCT処理後の積層板を260℃のハンダ浴に30秒浸せきさせてその状態変化を観察した]

判定基準: ◎: 外観変化なし、△: ミーズリングあり、×: フクレ発生

【0042】合成例1

フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物(C)は、以下の方法で合成した。フェノール94部、メラミン15部、ベンゾグアナミン5部に41.5%ホルマリン45部、およびトリエチルアミン0.4部を加え、系内のPHを8.2に調整し、発熱に注意しながら徐々に100℃まで昇温した。100℃にて5時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら120℃まで2時間かけて昇温した。次に還流下にて3時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら140℃まで2時間かけて昇温した。還流下で3時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら160℃まで2時間かけて昇温した。更に還流下で3時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温した。次に減圧下にて未反応のフェノールを除去し、該フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物を得た。

【0043】以下のこの化合物をアミノトリアジンノボラック樹脂と称する。得られたアミノトリアジンノボラック樹脂は、窒素含有量14%、水酸基当量135g/eqで、且つ明細書記載の下記構造部位の比率は、

-X-NH-CH<sub>2</sub>-NH- (c6)

-X-NH-CH<sub>2</sub>-Y- (c7)

(式中、Xはトリアジン骨格、Yはフェノール骨格を示す)(c6)/(c7)=0.07であった。

【0044】実施例1

ポリスチレン換算の重量平均分子量が30000、エポキシ当量が3500g/eqである直鎖状ビスフェノールA型エポキシ樹脂13部とエポキシ当量が206g/eqのビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂42部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、合成例1記載のアミノトリアジンノボラック樹脂43部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスに硬化促進剤2エチル4メチルミダゾールを加えて、不揮発分(NV)が55%なる混合溶液を調製した。また、硬化促進剤量はプリプレグのゲルタイムが170℃で120秒になる割合にした。

【0045】しかるのち、それぞれの混合溶液を用い、基材であるガラスクロスWEA 7628 H258N [日東紡(株)製]に含浸させ、160℃3分乾燥させて樹脂分40%のプリプレグを作製した。

【0046】次いで、得られたプリプレグを8枚重ね合わせ、圧力3.9MN/m<sup>2</sup>、加熱温度170℃、加熱時間120分の条件で硬化させて積層板を作製した。次

いで、上記各種の評価試験を行った。結果を表1に示す。

【0047】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表1に示す。

#### 【0048】実施例2

ポリスチレン換算の重量平均分子量が30000、エポキシ当量が3500g/eqである直鎖状ビスフェノールA型エポキシ樹脂13部とエポキシ当量が277g/eqのジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂42部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、合成例1記載のアミノトリアジンノボラック樹脂36部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1と同様にしてアリアレグ及び積層板を作製した。次いで、上記各種の評価試験を行った。結果を表1に示す。

【0049】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表1に示す。

#### 【0050】実施例3

ポリスチレン換算の重量平均分子量が21000、エポキシ当量が2500g/eqである直鎖状ビスフェノールA型エポキシ樹脂10部とエポキシ当量が216g/eqのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂45部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、合成例1記載のアミノトリアジンノボラック樹脂44部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1と同様にしてアリアレグ及び積層板を作製した。次いで、上記各種の評価試験を行った。結果を表1に示す。

【0051】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表1に示す。

#### 【0052】実施例4

ポリスチレン換算の重量平均分子量が42000、エポキシ当量が9000g/eqである直鎖状ビスフェノールA型エポキシ樹脂8部とエポキシ当量が206g/eqのビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂47部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、合成例1記載のアミノトリアジンノボラック樹脂46部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1と同様にしてアリアレグ及び積層板を作製した。

【0053】得られた積層板について、ピール強度、層

間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表1に示す。

#### 【0054】実施例5

ポリスチレン換算の重量平均分子量が30000、エポキシ当量が3500g/eqである直鎖状ビスフェノールA型エポキシ樹脂10部とエポキシ当量が216g/eqのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂35部、エポキシ当量が143g/eqのグリシジルアミン型エポキシ樹脂10部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、合成例1記載のアミノトリアジンノボラック樹脂47部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1と同様にしてアリアレグ及び積層板を作製した。

【0055】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表1に示す。

#### 【0056】比較例1

エポキシ当量が206g/eqのビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂55部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、水酸基当量105g/eqのフェノールノボラック樹脂40部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1〜5と同様にしてアリアレグ及び積層板を作製した。

【0057】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表2に示す。

#### 【0058】比較例2

エポキシ当量が277g/eqのジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂55部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、水酸基当量105g/eqのフェノールノボラック樹脂33部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1〜5と同様にしてアリアレグ及び積層板を作製した。

【0059】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表2に示す。

#### 【0060】比較例3

エポキシ当量が216g/eqのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂55部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、水酸基当量115g/eqのビスフェノールAノボラック樹脂35部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混

合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1～5と同様にしてプリアレグ及び積層板を作製した。

【0061】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表2に示す。

#### 【0062】比較例4

エポキシ当量が216g/eqのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂55部、エポキシ当量が400g/eqのテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、合成例1記載のアミノトリアジンノボラック樹脂43部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1～5と同様にしてプリアレグ及び積層板を作製した。

【0063】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表\*

\*2に示す。

#### 【0064】比較例5

ポリスチレン換算の重量平均分子量が30000、エポキシ当量が3500g/eqである直鎖状ビスフェノールA型エポキシ樹脂10部と、エポキシ当量が216g/eqのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂45部、エポキシ当量が400のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂45部、水酸基当量105g/eqのフェノールノボラック樹脂33部をメチルセロソルブ、メチルエチルケトンの混合溶剤に溶解してワニスを調整した。このワニスを実施例1～5と同様にしてプリアレグ及び積層板を作製した。

【0065】得られた積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg（ガラス転移温度）、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を表2に示す。

#### 【0066】

【表1】

表 1

	実施例				
	1	2	3	4	5
ピール強度 (KN/m)	1.7	1.9	1.6	1.7	1.7
層間剥離強度 (KN/m)	1.4	1.8	1.3	1.3	1.3
Tg (°C) (TMA 法)	185	182	183	180	183
吸水率 PCT121° C/2hr 後	0.30	0.20	0.28	0.31	0.32
吸湿耐ハンダ性 常態	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121° C/2hr 後	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121° C/4hr 後	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121° C/6hr 後	◎	◎	◎	◎	◎

#### 【0067】

※ ※【表2】

表 2

	比較例				
	1	2	3	4	5
ピール強度 (KN/m)	1.0	1.2	1.1	1.0	1.3
層間剥離強度 (KN/m)	0.7	1.0	0.7	0.6	1.0
Tg (°C) (TMA 法)	185	182	183	187	184
吸水率 PCT121° C/2hr 後	0.30	0.25	0.32	0.28	0.30
吸湿耐ハンダ性 常態	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121° C/2hr 後	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121° C/4hr 後	△	△	△	△	△
PCT121° C/6hr 後	△	△	△	×	△

#### 【0068】

★おいて成形品の耐熱性、耐水性の物性に優れ、また電気

【発明の効果】本発明によれば、エポキシ樹脂組成物に★50 積層板用途における耐湿耐熱性と密着性の性能を付与し

得るエポキシ樹脂組成物、及び、耐湿耐熱性と密着性とを兼備した電気積層板を提供できる。

着剤、注型、塗料等種々の分野に使用出来、とりわけ電気積層用途において有用である。

【0069】従って、本発明の組成物は、電気電子、接

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 3/40		H 0 1 B 3/40	P
17/60		17/60	J
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L

Fターム(参考) 4J002 CC28Y CD00X CD05W FD14Y  
 FD156 FD207  
 4J036 AA05 AD08 AF06 DA04 FB08  
 5G305 AA06 AB24 AB26 AB34 BA13  
 BA25 BA26 CA15 CA16 CA17  
 CA27 CA32 CA51  
 5G333 AA05 AB12 AB21 CB12 CC03  
 DA04 DA11 DA23 FB03 FB04  
 FB14